

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : **2 579 990**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **85 05126**

⑤① Int Cl\* : C 11 D 3/395; D 06 L 3/04.

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②② Date de dépôt : 4 avril 1985.

③① Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 41 du 10 octobre 1986.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-  
rantes :

⑦① Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE —  
FR.

⑦② Inventeur(s) : Frédéric Ricchiero.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Philippe Dubruc, Rhône-Poulenc Re-  
cherches.

⑤④ Composition détergente pour blanchiment par photoactivation à base de colorants xanthéniques et d'une tétramine  
tertiaire et son procédé d'utilisation.

⑤⑦ L'invention concerne une composition détergente conte-  
nant un système de blanchiment par photoactivation.

Ce système est caractérisé par ce qu'il est constitué d'un  
agent sensibilisateur appartenant à la famille des colorants  
xanthéniques du type de la fluoroescéine et d'une tétramine  
tertiaire cyclique.

FR 2 579 990 - A1

D

COMPOSITION DETERGENTE POUR BLANCHIMENT PAR PHOTOACTIVATION  
A BASE DE COLORANTS XANTHENIQUES ET D'UNE TETRAMINE  
TERTIAIRE ET SON PROCEDE D'UTILISATION

La présente invention concerne une composition détergente pour le blanchiment par photoactivation et son procédé d'utilisation.

Au cours d'un cycle de lavage, on entend par blanchiment l'élimination des taches ou salissures colorées résistant à l'action du milieu aqueux alcalin et des détergents présents dans les lessives habituelles. Outre cette action décolorante, le blanchiment inclut aussi une action désinfectante ou antiseptique du bain lessiviel.

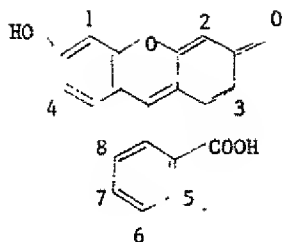
A l'heure actuelle, le blanchiment est obtenu notamment par l'addition de perborate au milieu lessiviel. Cependant dans un tel cas le lavage doit être effectué à une température de 80 à 90°C. On peut aussi utiliser l'hypochlorite de sodium dans un lavage à froid. Toutefois, un tel produit entraîne une détérioration non négligeable des fibres.

Le besoin s'est donc fait sentir d'un système de blanchiment pouvant être employé à une température basse, proche de l'ambiante et sans dommage pour la fibre lavée.

On a proposé de tels systèmes mettant en oeuvre des sensibilisateurs, en fait un composé organométallique coloré, agissant par photoactivation. On connaît ainsi d'après le brevet français N° 2.384.882 un système à base, à titre de sensibilisateur, de phtalocyanine d'aluminium sulfonée. Le problème est que ce type de produit reste fixé sur la fibre et colore ainsi le tissu lavé. Pour cette raison un tel système est inapplicable en pratique.

L'objet de l'invention est donc un système de blanchiment par photoactivation, qui soit d'une utilisation simple, qui soit efficace vis-à-vis des salissures tout en respectant au mieux la fibre traitée, et mettant en jeu un sensibilisateur dont l'adsorption sur la fibre soit totalement réversible au rinçage.

Dans ce but la composition détergente selon l'invention est caractérisée en ce qu'elle contient à titre de système de blanchiment par photoactivation au moins un agent sensibilisateur choisi dans le groupe constitué par les sels ou disels solubles dans l'eau d'un acide de formule générale :



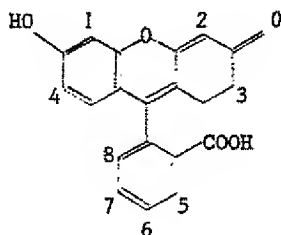
dans laquelle les atomes d'hydrogènes portés par les carbones 1 à 8 peuvent être substitués ou non, notamment par des halogènes ; et un additif du type tétramine tertiaire cyclique.

Par ailleurs, les compositions détergentes de l'invention peuvent être mises en oeuvre pour le blanchiment d'un textile selon un procédé qui comporte les étapes suivantes :

- on met en contact le textile avec un bain lessiviel comprenant ladite composition,
- on soumet le bain lessiviel et le textile à une irradiation lumineuse,
- on sépare le textile et le bain lessiviel et on rince à l'eau le textile.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre.

En ce qui concerne le sensibilisateur, on emploie un produit appartenant à la famille des colorants xanthéniques et plus précisément du type de la fluorescéine. Comme indiqué plus haut ces produits correspondent aux sels ou disels solubles dans l'eau de l'acide de formule (1) :

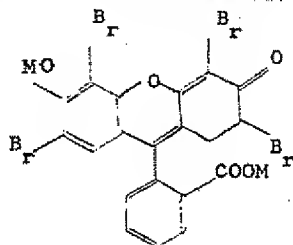


(1)

Les sels seront généralement les sels ou disels de sodium ou de potassium. Par ailleurs, les atomes d'hydrogène portés par les carbones repérés 1 à 8 peuvent être substitués notamment par des atomes de Cl, Br et I.

D'une manière générale, les produits qui conviennent particulièrement pour la composition de l'invention sont ceux qui, répondant à la formule 1, ont la propriété de s'adsorber sur la fibre d'une manière réversible. En outre, ils sont dotés d'un spectre d'absorption situé sensiblement dans le domaine de la lumière visible c'est-à-dire entre 400 et 800 nm, plus précisément entre 400 et 600 nm.

Parmi les produits particulièrement efficaces de ce type, on peut citer l'éosine "Yellow" c'est-à-dire le produit de formule :



M pouvant être un métal alcalin ou alcalino-terreux.

Comme autres composés intéressants, on peut citer la dibromo-1,2 fluoresceine, c'est-à-dire le sel ou disel dibromé de formule 1, la dibromo-3,4 fluoresceine, la phloxine c'est-à-dire la tétrabromo-1,2,3,4 tétrachloro-5,6,7,8 fluoresceine, la diodo-1,2 fluoresceine, la diodo-3,4 fluoresceine et la tétraïodo-1,2,3,4 tétrachloro-5,6,7,8 fluoresceine ou "Rose bengale". Il est possible d'utiliser plusieurs sensibilisateurs ensemble. Ceci permet d'augmenter la quantité d'énergie lumineuse utilisée par le système lors d'une irradiation.

Par ailleurs, le système de blanchiment de l'invention comporte un additif qui comme indiqué plus haut est choisi dans le groupe des tétramines tertiaires cycliques.

On peut utiliser plus particulièrement les tétramines tertiaires cycliques pontées ; on entend par là les amines dans lesquelles un atome d'azote est lié transversalement à un autre atome d'azote ou à un atome de carbone du cycle. Dans ce groupe un additif particulièrement avantageux est l'hexaméthylènetétramine.

Les systèmes de blanchiment comprenant les produits du type définis ci-dessus peuvent être incorporés à une composition détergente solide ou liquide.

Ainsi outre le système de blanchiment, cette composition détergente pourra comprendre un agent tensio-actif. Il est préférable que ce tensio-actif soit anionique ou, si l'on utilise un mélange de tensio-actifs qu'il y ait dans ce mélange au moins un tensio-actif anionique. On peut citer par exemple comme tensio-actifs anioniques utilisables dans le cadre de l'invention les sels solubles dans l'eau d'alkyl sulfate.

La composition pourra aussi comprendre une base ou "builder" de type connu tel que par exemple des phosphates ou polyphosphates de métaux alcalins solubles dans l'eau ou encore des silicates.

Enfin, la composition pourra comprendre tout additif connu du type anti-mousse, anti-redéposant, parfums par exemple.

Les proportions des différents constituants de la composition détergente seront choisies de telle manière qu'une fois la composition dissoute dans le bain lessiviel, la concentration en sensibilisateur et notamment en éosine soit comprise entre environ  $10^{-6}$  M et  $10^{-5}$  M. De préférence, cette concentration devra être située aux environs de  $2,5 \times 10^{-6}$  M. Pour des valeurs plus élevées, le sensibilisateur en trop grande quantité peut avoir un effet de filtre interne nuisant à la photoactivation lors de l'irradiation du bain lessiviel.

On notera que dans le cas de l'emploi d'un mélange de sensibilisateurs, de préférence la concentration en chaque sensibilisateur reste dans le domaine fixé ci-dessus.

La concentration en additif, notamment en hexaméthylène tétramine doit être comprise entre  $10^{-3}$  M et  $10^{-1}$  M. En-deça de  $10^{-3}$  M on ne note pas d'effet. Au-delà de  $10^{-1}$  M, on ne note pas de gain notable en blanchiment. De préférence cette concentration est située aux environs de  $10^{-2}$  M.

Enfin, les constituants de la composition détergente seront choisis de préférence de manière à ce que le pH du bain lessiviel soit compris entre 9 et 11.

Les compositions de l'invention peuvent être mises en oeuvre d'une manière extrêmement simple.

On notera tout d'abord qu'elles peuvent être utilisées pour le blanchiment de textile en coton ou mixte.

Le textile à traiter est d'abord plongé dans un bain lessiviel comprenant la composition selon l'invention. Le textile y est maintenu sous agitation à température ambiante et dans le noir ou à la lumière ambiante pour permettre la déposition du sensibilisateur.

Ensuite le bain lessiviel et le textile qui y est contenu sont soumis à une irradiation lumineuse dans le domaine visible (400 - 800 nm) issue par exemple d'une lampe quartz halogène.

Cette irradiation peut durer entre 10 et 60 minutes généralement entre 20 et 30 minutes. D'une manière générale pendant cette irradiation, la température du bain lessiviel est maintenue voisine de l'ambiante.

Après irradiation, on sépare le bain du textile et celui-ci est ensuite rincé à l'eau pendant quelques minutes pour éliminer le sensibilisateur.

Il est à noter qu'il peut être avantageux d'effectuer au moins une partie du rinçage sous irradiation. On permet ainsi notamment d'accélérer l'élimination du sensibilisateur.

Des exemples concrets vont maintenant être donnés.

#### EXEMPLE 1

On part des produits suivants :

Eosine Y extra cristallisée de la marque R.A.L.

Hexaméthylènetétramine (HMTA)

Dodécylsulfate de sodium (SDS)

Base "builder" de composition (% en poids)

Tripolyphosphate de Na : 71

Pyrophosphate de Na : 5

Phosphate trisodique anhydre : 1

Silicate en poudre : 23

On forme un bain lessiviel comportant 3,1 g/l de builder, SDS : 0,1 M, éosine :  $0,8 \cdot 10^{-5}$  M, HMTA :  $10^{-2}$  M, pH : 9,8.

Par ailleurs, on utilise des échantillons de coton préparés de la manière suivante :

Une solution de thé soluble commercial (NESTEA) à 12 g/l dans l'eau distillée est chauffée à reflux (90°C) pendant 1 heure environ. Trois bandes de coton blanc sont introduites et maintenues 60 mn dans la solution à une température de 80° à 90°C. Les bandes sont alors essorées, aplanies et séchées à l'air ambiant. Elles sont ensuite lavées en machine, en eau douce, à 30°C, sans prélavage puis abondamment rincées.

Les bandes teintées sont enfin séchées à l'air chaud, repassées entre deux feuilles de papier filtre et découpées en éprouvettes. Les éprouvettes présentant une teinture homogène sont sélectionnées et conservées à l'abri de la lumière. On effectue des mesures de réflectance des échantillons sur un réflectomètre GARDNER XL-805 (norme din 6033) dans le système trichromatique  $L_a L_b L_c$ .

Un échantillon de tissu de coton taché préparé de la manière ci-dessus et de réflectance connue, est alors introduit dans le bain lessiviel et maintenu sous agitation, à température ambiante et dans le noir, pour permettre la déposition d'éosine. Le bain lessiviel contenant le tissu est ensuite irradié.

L'irradiation lumineuse est assurée par un projecteur HEDLER type "DE LUXE 2000" muni d'une lampe quartz - halogène 1000 w (OSRAM - HALOGEN SUPERPHOT). La distance entre la surface du bain lessiviel et la lampe est de 30 cm environ.

L'irradiation dure 30 mn.

Durant l'irradiation la température du bain lessiviel est maintenue aux alentours de 25°C.

Après irradiation, les échantillons sont rincés 1 heure dans 600 ml d'eau permutée à l'abri de la lumière puis séchés entre deux feuilles de papier filtre.

Leur réflectance est comparée à celle de ces mêmes échantillons avant traitement ( $\Delta E_T$ ) et d'échantillons équivalents traités dans les mêmes conditions et irradiés en absence d'éosine ( $\Delta E_{det}$ ) pour éliminer l'effet détergent et la photodécoloration de la salissure.

L'effet de blanchiment obtenu par photoactivation  $\Delta E_{bl}$  est alors :

$$\Delta E_{bl} = \Delta E_T - \Delta E_{det}$$

Dans l'exemple présent on obtient  $\Delta_{ET} = 15$  et  $\Delta_{Ebl} = 11$

#### EXEMPLE 2

On procède de la même manière que dans l'exemple 1 avec un tissu de coton taché de vin (salissure standard EMPA 114).

L'irradiation dure 10 minutes.

On obtient un  $\Delta_{ET}$  de 17, et  $\Delta_{Ebl} = 7$ .

#### EXEMPLE 3 COMPARATIF

On traite les mêmes tissus que dans les exemples précédentes avec les mêmes salissures dans un appareil Linitest avec la même formulation de base et le même détergent en remplaçant le système éosine-HMTA par du perborate (15 % en poids) et de la TAED (3 %). Le lavage est effectué à 60°C au cours d'un cycle de 40 minutes. Les résultats sont donnés ci-dessous :

	THE	VIN
$\Delta_{ET}$	16	19
$\Delta_{Ebl}$	11	8

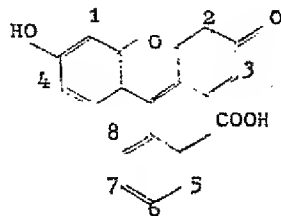
On peut voir que le système de l'invention procure un blanchiment du même ordre de grandeur qu'avec un système au perborate, avec un temps de lavage inférieur dans certains cas pour le vin en particulier, et dans tous les cas à une température très inférieure.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titres d'exemples. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leur combinaison si celles-ci sont mises en oeuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.



# REVENDICATIONS

1. Composition détergente caractérisée en ce qu'elle contient à titre de système de blanchiment par photocactivation au moins un agent sensibilisateur choisi dans le groupe constitué par les sels ou disels solubles dans l'eau d'un acide de formule générale :

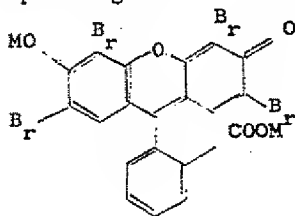


dans laquelle les atomes d'hydrogène portés par les carbones 1 à 8 peuvent être substitués ou non, notamment par des halogènes ; et un additif du type tétramine tertiaire cyclique.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'additif est une tétramine tertiaire cyclique pontée.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'additif est l'hexaméthylène tétramine.

4. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que l'agent sensibilisateur est l'éosine de formule :



M pouvant être un métal alcalin ou alcalino-terreux.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle contient en outre un agent tensio-actif anionique.

6. Procédé de blanchiment d'un textile mettant en oeuvre une composition détergente selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- on met en contact le textile avec un bain lessiviel comprenant ladite composition,
- on soumet le bain lessiviel et le textile à une irradiation lumineuse,
- on sépare le textile et le bain lessiviel et on rince à l'eau le textile.

7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce qu'on effectue au moins une partie du rinçage sous irradiation.